Clark. With the author's compliments

C 3
54611
W.7

Die Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

James Henri Walton jr.
aus Newburyport.

Die Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

James Henri Walton jr.

aus Newburyport.

Mit 4 Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1903.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XLVII. Bd. 2. Heft.

5H6.2
W17
cop.2

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **G. Bredig**

für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank ausspreche.

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/diejodionenkatal00walt_0

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Qualitative Versuche. — III. Apparat und Methode. — IV. Ordnung der Reaktion. — V. Einfluss der Geschwindigkeit des Schüttelapparates. — VI. Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Jodionkonzentration. — VII. Einfluss des Zusatzes von Stoffen, welche mit dem Jodion Komplexe bilden. — VIII. Einfluss des Zusatzes von Alkali. — IX. Einfluss von neutralen Salzen. — X. Existenz eines Zwischenproduktes. — XI. Menge des in der Lösung vorhandenen Zwischenproduktes. — XII. Der Temperaturkoeffizient. — XIII. Katalytische Wirkung von Chloriden und Bromiden auf Wasserstoffsuperoxyd. — XIV. Schluss. — XV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Seit langer Zeit ist bekannt, dass eine Reaktion stattfindet, wenn man eine Lösung von Jodkalium zu einer solchen von Wasserstoffsuperoxyd setzt. Diese hat besonders ältern Forschern zu einer weitgehenden Diskussion Veranlassung gegeben. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser frühern Forschungen nach E. Schöne[1]) zeigt, dass grosse Meinungsverschiedenheiten über diese Reaktion bestanden.

Meissner[2]), Struve[3]) und Loew[4]) behaupten: „Reines Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Jodkalium gar nicht, scheidet aus ihm kein Jod aus."

Houzeau[5]): „Wasserstoffsuperoxyd wirkt in wässeriger Lösung auf Jodkalium nicht; in Dampfform scheidet es dagegen Jod aus."

Schönbein[6]): „Konzentrierte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd scheiden aus Jodkalium Jod aus, verdünnte nicht."

Schönbein[7]), Al. Schmidt[8]), Weltzien[9]): „Wasserstoffsuperoxyd

---

[1]) Lieb. Ann. **195**, 228.

[2]) Untersuchungen über den Sauerstoff, S. 78. Hannover 1863.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8**, 317; ferner Wiener akadem. Sitzungsberichte **68**, II, November-Heft 1873.

[4]) Zeitschr. f. Chemie (2) **6**, 609.

[5]) Compt. rend. **66**, 45. Ausführlicher: Ann. Chim. Phys. (4) **13**, 114; (4) **27**, 9. — Compt. rend. **66**, 1330.

[6]) Journal f. prakt. Chemie **83**, 101; **86**, 85.

[7]) Chemische Berührungswirkungen (aus den Abhandl. der königl. bayerischen Akademie). München 1856.

[8]) Hämatologische Studien 1865, 62. 90.

[9]) Lieb. Ann. **138**, 136.

bewirkt Jodausscheidung aus Jodkalium unter allen Umständen, in konzentrierter Lösung schnell, in verdünnter langsam."

Es ist interessant, dass nicht nur von mehrern Forschern ganz verschiedene Meinungen über diese Frage geäussert werden, sondern dass auch ein und derselbe Forscher widersprechende Ansichten hat. Diese Versuche brachten wenig Aufklärung, so dass überhaupt wenige exakte Tatsachen in betreff dieser Reaktion bekannt waren bis zur Zeit der sorgfältigen Forschung von Schöne.

Schöne fand, dass bei dieser Reaktion eine Jodausscheidung stattfindet, die Lösung alkalisch wird und (eine von den frühern Forschern nicht beobachtete Tatsache) Sauerstoffgas sich entwickelt. Seine wichtigste Beobachtung jedoch ist in der folgenden Stelle seiner Mitteilung enthalten:

„So ergibt sich also, dass die Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffsuperoxyd im wesentlichen eine katalytische ist, d. i., dass das erstere das Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, sich in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, während es selbst nur zu einem sehr kleinen Teil, dessen Grösse im Verhältnis zu der Menge des sich zersetzenden Wasserstoffsuperoxyds, selbst noch bei ziemlich grossen Verdünnungen unbedeutend ist, eine erkennbare Veränderung erleidet." „ . . . . . die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eine desto energischere ist, je konzentrierter die Lösungen sind."

Wie von Engler und Nasse[1]) beobachtet wurde, fand auch Schöne, dass konzentrierte Chloridlösungen Wasserstoffsuperoxyd langsam zersetzen, und dass Bromide eine ähnliche, aber energischere Wirkung haben wie die Chloride. In diesem Fall aber wurde kein freies Chlor oder Brom, analog der Bildung von freiem Jod in dem Versuch mit den Jodiden, in der Lösung gefunden.

Unsere ganzen bisherigen Kenntnisse über diese Reaktion beruhen auf diesem sorgfältig ausgeführten Versuch.

Berthelot[2]) behauptet, dass zwischen reiner Jodkaliumlösung und reinem Wasserstoffsuperoxyd keine Reaktion stattfindet, und dass die Färbung durch das CO_2 der Luft, welches auf Jodkalium in Lösung einwirkt, verursacht wird. Dieses wird in einer Mitteilung von Schöne[3]), in welcher er seinen frühern Versuch bestätigt, widerlegt.

Seit Schöne ist man wenig in der Erkenntnis dieser Reaktion weiter gekommen. Jedoch sind mehrere Theorien vorgeschlagen worden,

[1]) Lieb. Ann. **154**, 231.
[2]) Compt. rend. **90**, 333.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 627.

um den Mechanismus der Reaktion zu erklären. Da diese Reaktion niemals vom Standpunkt der neuern chemischen Theorien untersucht ist, und eine Reihe von katalytischen Versuchen mit guten Erfolgen angestellt worden war, so konnte man erwarten, dass das Studium dieser Reaktion als ein Vergleich mit den schon gewonnenen Ergebnissen von Interesse sein und einen neuen Beitrag zur Kenntnis der Katalyse liefern würde. Daher wurde von mir auf Veranlassung von Prof. Bredig die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

in wässeriger Lösung unter dem Einflusse von Jodiden studiert.

II. Qualitative Versuche.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd und verschiedenen Jodiden zeigen, dass lösliche Jodide wie KJ, NaJ, NH_4J, CdJ_2, SnJ_4 das H_2O_2 leicht zersetzen unter Ausscheidung von Jod und freiem Alkali. Das unlösliche Jodid HgJ_2 scheint H_2O_2 gar nicht zu zersetzen. Kupferjodür und Jodblei werden, wie andere Kupfer- und Bleisalze[1]), zu ihren Oxyden und Superoxyden unter Sauerstoffentwicklung umgewandelt. Konzentrierte Lösungen von Komplexen, wie K_2CdJ_4 und K_2HgJ_4, zersetzen Wasserstoffsuperoxydlösungen auch energisch.

III. Apparat und Methode.

Für das Studium aller katalytischen Reaktionen ist es erforderlich, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion verläuft, bestimmt wird. In dieser Reaktion:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

geschah dieses durch Messung der Geschwindigkeit, mit welcher das Sauerstoffgas sich aus der Lösung entwickelte. Man fand, dass die Lösung sich bei längerm ruhigen Stehen in einem Becherglas mit Sauerstoff übersättigte, so dass die Entwicklungsgeschwindigkeit dieses Gases unter solchen Umständen kein wirkliches Mass für die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes wäre. Es war also notwendig, die Lösung in Bewegung zu bringen, um das Austreten des Gases im Augenblicke seiner Entstehung zu ermöglichen, und das Gefäss dergestalt zu konstruieren, dass das entwickelte Gas leicht aufgefangen und gemessen werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung in eine Flasche gebracht, letztere geschüttelt und das entwickelte Gas in einer mit der Flasche verbundenen Bürette aufgefangen. Fig. 1 zeigt die Einrichtung des zu diesen

[1]) A. Gawalowski, Chem. Centralblatt 1890, I, 730.

Versuchen verwendeten Apparats. Oben auf den Topf A wurde eine hölzerne Brücke B befestigt, welche die vier beweglichen Messingröhren a enthielt. Diese Röhren wurden zu ungefähr ein Drittel ihrer Länge aufgeschnitten und so gebogen, dass sie den Hals der Reaktionsflasche C festhalten konnten. Der obere Teil der Röhre wurde mit einer Messingstange verbunden, die an das Rad der Wasserturbine D angekoppelt war (Fig. 3). Eine Umdrehung des Turbinenrades bewirkte eine Drehung der Röhre und daher auch der Reaktionsflasche um ungefähr 120°. Die Wirksamkeit des Schüttelapparats wurde durch Zugabe von mehrern

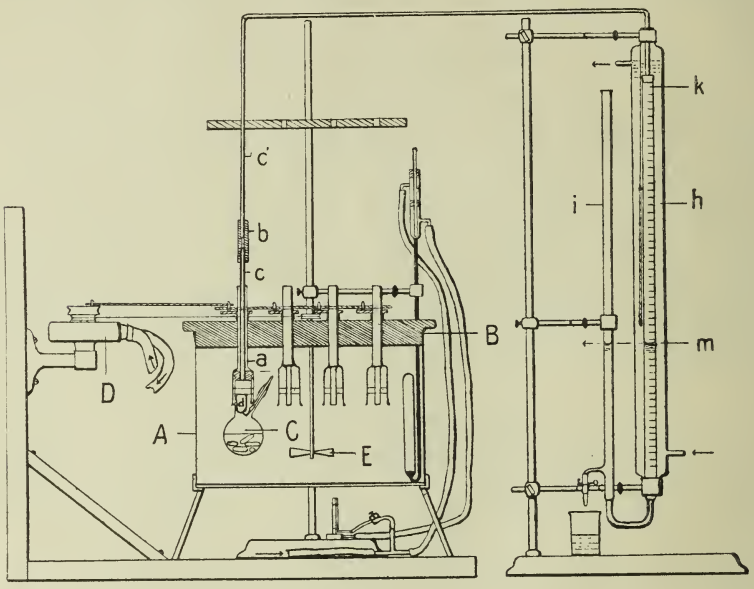

Fig. 1.

kleinen Glasstäben o in die Reaktionsflasche gesteigert (Fig. 2). Die Reaktionsflasche wurde mittels der Kapillarröhren c, c' mit der Bürette k, welche mit einem Wassermantel umgeben war, verbunden. Diese Kapillarröhren wurden durch einen dickwandigen Gummischlauch b verbunden, so dass die Flasche sich frei bewegen konnte.

Es war nun nötig, die Lösung des Katalysators zu der Wasserstoffsuperoxydlösung zuzugeben, nachdem die Flasche in den Thermostaten eingesetzt und mit der Bürette verbunden war. Dies wurde erreicht mittels einer Fallvorrichtung, welche der bei der Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer gebräuchlichen ähnlich war. Das Röhrchen d (Fig. 2) ruhte auf einem unten gebogenen Glasstab e, der durch einen Gummischlauch p in dem Seitenarme s festgehalten wurde. Durch

Drehung dieses Stabes um 90° fiel das Röhrchen in die Lösung. Um die Reaktionsflasche in den Schüttelapparat einzustellen, wurde zunächst ein dicker Gummischlauch *n* um den Hals der Flasche gelegt, so dass die Messingstreifen ihn fest greifen konnten. Über letztere wurde der Messingring *r* gezogen. Der übrige Apparat war ein Thermostat nach Ostwald. Die Versuche wurden bei 25·00° ausgeführt. Die Reaktionsflaschen hatten ungefähr 60 ccm Rauminhalt. Um Spuren von etwa auf der Glasfläche haftendem MnO_2 zu zersetzen, wurden die Flaschen mit Salzsäure gefüllt und erwärmt. Vor jedem Versuch wurden die Flaschen ausgewaschen, ungefähr 20 Minuten ausgedämpft und dann getrocknet.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: 25 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Gehalt in Sauerstoff durch vorheriges Titrieren mit Permanganatlösung bestimmt war, wurden in die Flasche hineinpipettiert. 1 ccm Jodkaliumlösung wurde in das Röhrchen *d* gegeben und letzteres in den Hals der Reaktionsflasche eingesetzt; dann wurde die Flasche in dem Schüttelapparat befestigt und in den Thermostaten gestellt. Die Bürette und das Druckrohr *i* wurden mit Wasser gefüllt, das mit Sauerstoff gesättigt war. Durch den Wassermantel *h* floss Wasser von konstanter Temperatur hindurch. Nachdem der Flascheninhalt die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, was nach etwa zehn Minuten der Fall war, wurden die Röhren *c* und *c'* mittels eines Gummischlauches *b* miteinander verbunden. Das in *k* und *i* befindliche Wasser wurde auf gleiches Niveau gebracht und die erste Bürettenablesung gemacht. Das Röhrchen *d* liess man dann in die Flasche hinunterfallen, und der Schüttelapparat wurde in Bewegung gesetzt. Nachdem die Lösungen gehörig gemischt waren, und sobald das

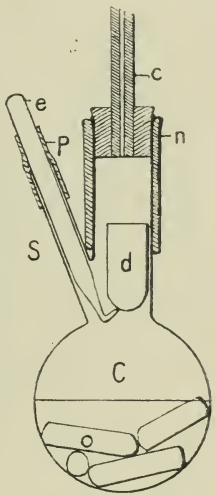

Fig. 2.

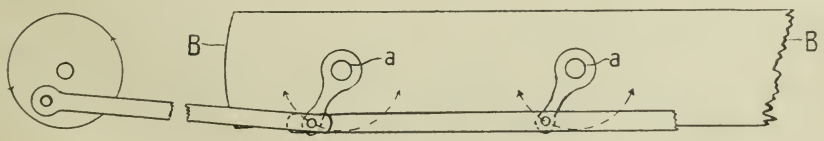

Fig. 3.

Gas sich regelmässig entwickelte, was in ungefähr drei Minuten nach dem Zusammenbringen der Lösungen stattfand, wurde die zweite Ablesung gemacht und die Zeit notiert. Die Ablesungen wurden fortge-

setzt, bis ungefähr 80 % des Wasserstoffsuperoxyds zersetzt waren. Mit jeder Ablesung wurde die Zeit und die Temperatur des Wassers im Wassermantel beobachtet, ebenso der Barometerstand während des Verlaufs des Versuches. Gewöhnlich wurden vier Versuche gleichzeitig ausgeführt.

Das zu diesen Versuchen verwendete Wasserstoffsuperoxyd war Mercks reinstes Präparat und enthielt weder HCl, noch H_2SO_4. Das Jodkalium war auch von Merck, es war neutral und enthielt kein Jodat. Die Jodkaliumlösungen sowohl wie die andern Jodidlösungen wurden täglich frisch bereitet, da bei längerm Stehen Jod abgeschieden wird.

Tabelle 1.

Versuchsdauer in Stunden	KJ in Mol pro Liter	Sauerstoff in mg durch Titration mit $KMnO_4$ ermittelt	Entwickelter Sauerstoff in mg	Entwickelter Sauerstoff in % des titrimetrisch erhaltenen Wertes
15	0·02317	60·15	59·87	99·53
15	0·02317	60·15	60·08	99·88
15	0·02317	60·15	60·09	99·90
3	0·02065	59·36	58·95	99·31
3	0·02065	59·36	59·21	99·75
3	0·02065	59·36	58·89	99·21
2	0·0308	59·29	59·10	99·68
2	0·0308	59·29	59·19	99·83
15	0·0368	58·88	58·93	100·08
15	0·0368	58·88	58·82	99·90
15	0·0368	58·88	58·88	100·00
15	0·00699	59·47	59·41	99·90
15	0·00699	59 47	59·58	100·18
			Mittelwert	99·78

Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt, um zu ersehen, ob der Betrag an Sauerstoffgas, das bei der Einwirkung von KJ auf H_2O_2 frei wird, mit dem Sauerstoffgehalt des H_2O_2 übereinstimmt, der vorher darin durch Titrieren mit $KMnO_4$-Lösung ermittelt worden war. Tabelle 1 zeigt den Vergleich zwischen dem Betrage an entwickeltem Sauerstoffgas und dem ursprünglich in Form von H_2O_2 vorhandenen, durch Titration ermittelten.

Die durchschnittliche Abweichung dieser dreizehn Versuche beträgt 0·22 % des titrimetrisch erhaltenen Wertes. Wir können somit diese Reaktion als eine vollständige betrachten.

Drei Versuche wurden angestellt zur Ermittlung, ob das Glas eine erhebliche katalytische Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd ausübte. 25 ccm der Lösung, äquivalent 50 ccm Sauerstoff, wurden in die Flaschen gegeben und geschüttelt. Die in jedem Falle entwickelte Sauerstoffmenge

ist aus Tabelle 2 zu ersehen. Diese ist sehr gering, und der dadurch verursachte Fehler kann hier vernachlässigt werden.

Tabelle 2.

	1.	2.	3.
Versuchsdauer	eine Stunde	zwei Stunden	zwei Stunden
Sauerstoffgas entwickelt	0·00 ccm	0·28 ccm	0·22 ccm

IV. Ordnung der Reaktion.

Zum Vergleiche der Versuche sind die erhaltenen Resultate nach der Gleichung für die Reaktion erster Ordnung berechnet, da man nach dieser Formel eine sehr gute Reihe von Konstanten erhält. Für eine monomolekulare Reaktion lautet die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

von welcher sich die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

ableitet, wo a die Gesamtmenge des entwickelten Gases von der Ablesung zur Zeit 0 bis zum Ende der Reaktion in Milligrammen Sauerstoff bedeutet, die von 26 ccm der Lösung entwickelt wurde.

x = Gasmenge (ausgedrückt in Milligrammen Sauerstoff), die in t Minuten entwickelt wurde.

Die Grössen a und x wurden folgendermassen ermittelt:

Bei konstanter Temperatur und Druck:

β = erste Bürettenablesung,

β_1 = zweite Bürettenablesung zur Zeit 0,

$\beta_1 - \beta$ = Sauerstoffgasvolumen entwickelt vor der Ablesung zur Zeit 0, entsprechend ϱ Milligrammen Sauerstoff, bereits entwickelt zur Zeit 0,

Δ = Milligramme Sauerstoff, welche von dem ursprünglich in der Lösung befindlichen H_2O_2 entwickelt werden konnten, ermittelt auf Grund der vorherigen Titration der Wasserstoffsuperoxydlösung mit $KMnO_4$. Dann ist:

$\Delta - \varrho = a$ = Gesamtmenge des Gases (in Milligrammen), die nach der Ablesung zur Zeit 0 entwickelt ist. Wenn:

β_n = irgend eine Bürettenablesung zur Zeit t bedeutet, dann ist:

$\beta_n - \beta_1$ = Sauerstoffgasvolumen, entwickelt in der Zeit t, oder:

$\beta_n - \beta_1$ entsprechen x mg Sauerstoff, entwickelt in der Zeit t.

Tabelle 3 enthält die Resultate von zwei Versuchen, welche für die erste, zweite und dritte Ordnung der Reaktion, resp. K_1, K_2 und K_3

berechnet sind. Nur im Falle K erhalten wir Konstanten, und somit können wir diese Reaktion als erster Ordnung betrachten.

Tabelle 3.

Ordnung der Reaktion.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$	$10^2.K_2$	$10^3.K_3$
		1. 0·01032 Mol KJ pro Liter.			
		$a = 55{\cdot}67$.			
8	5·93	49·74	0·00610	0·0274	0·00509
17	11·97	43·70	0·00618	0·0290	0·00591
27	17·80	37·87	0·00620	0·0313	0·00694
39	23·88	31·79	0·00624	0·0346	0·00855
54	30·01	25·66	0·00623	0·0389	0·01108
72	35·78	19·89	0·00621	0·0449	0·01531
105	43·29	12·38	0·00622	0·0598	0·02954
			$K = 0{\cdot}01427$		
		Wiederholt $K = 0{\cdot}01360$.		Mittelwert $K = 0{\cdot}01393$.	
		2. 0·02317 Mol KJ pro Liter.			
		$a = 58{\cdot}19$.			
5	8·12	50·07	0·01306	0·0584	0·01035
10	15·13	43·06	0·01308	0·0604	0·01220
15	21·21	36·98	0·01313	0·0657	0·01452
20	26·24	31·95	0·01302	0·0706	0·01710
30	34·71	23·48	0·01314	0·0847	0·02530
40	40·65	17·54	0·01302	0·0995	0·03693
50	45·15	13·04	0·01299	0·1191	0·0559
70	50·98	7·21	0·01296	0·1718	0·1353
			$K = 0{\cdot}03009$		
		Wiederholt $K = 0{\cdot}03167$.		Mittelwert $K = 0{\cdot}03088$.	

V. Einfluss der Geschwindigkeit des Schüttelapparats.

In den ersten angestellten Versuchen wurde mit maximaler Geschwindigkeit des Schüttelapparats gearbeitet. Da der Einfluss von verschiedenen Schüttelgeschwindigkeiten auf die Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases nicht bekannt war, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen die Flaschen mit wechselnder Geschwindigkeit geschüttelt wurden. In allen diesen Versuchen wurde dieselbe Konzentration von Jodkalium benutzt. Tabelle 4 enthält die Resultate dieser Reihe von Experimenten. Es ist ersichtlich, dass die Gasentwicklung, wenn die Flaschen nicht geschüttelt werden, nicht massgebend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Vermehrung von 200 bis 400 „Bewegungen“[1]) in der Minute verursacht keinen Unterschied in der Geschwindigkeit der Gasentwicklung, und wir können daher annehmen,

[1]) Die Bewegung einer Flasche durch einen Bogen von 120°.

Tabelle 4.

t	x	$a-x$	0·4343 K
	1. Ohne Schütteln.		
	0·02317 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 63·47$.		
8	7·97	55·50	0·0074
11	11·75	51·72	0·0081
15	16·79	46·68	0·0089
20	22·50	40·97	0·0095
92	54·56	8·91	0·0093
	2. Geschüttelt.		
	140 Bewegungen pro Minute.		
	0·02317 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 60·63$.		
4	6·74	53·89	0·0128
9	14·27	46·36	0·0129
16	23·01	37·62	0·0130
24	31·13	29·50	0·0130
33	38·14	22·49	0·0131
43	44·03	16·60	0·0131
59	50·07	10·55	0·0129
	3. Geschüttelt.		
	220 Bewegungen pro Minute.		
	0·02317 Mol KJ pro Liter		
	$a = 61·40$.		
4	7·05	54·35	0·0132
9	14·81	46·59	0·0133
14	22·69	38·71	0·0143
21	29·18	32·22	0·0133
31	37·60	23·80	0·0133
42	44·32	17·08	0·0132
56	50·11	11·29	0·0131
	4. Geschüttelt.		
	368 Bewegungen pro Minute.		
	0·2317 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 60·45$.		
4	7·10	53·35	0·0136
8	13·32	47·13	0·0135
13	20·10	40·35	0·0135
19	26·89	33·56	0·0135
26	33·39	27·06	0·0134
35	39·91	20·54	0·0134
47	46·12	14·33	0·0133

Tabelle 5.

Katalytische Wirkung von Jodkalium.

	0·00699 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 57·97$.		
11	5·54	52·43	0·00397
21	10·16	47·81	0·00399
31	14·30	43·67	0·00397
46	20·07	37·90	0·00402
61	25·03	32·94	0·00402
81	30·64	27·33	0·00403
101	35·35	22·62	0·00406
131	40·94	17·03	0·00406
161	45·15	12·82	0·00407
		K	= 0·00926
		Wiederholt K	= 0·00967
		Mittelwert K	= 0·00945
	0·02065 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 55·57$.		
5	7·13	48·44	0·01192
10	13·39	42·18	0·01197
15	18·90	36·67	0·01203
20	23·62	31·95	0·01202
30	31·34	24·23	0·01202
40	37·16	18·41	0·01200
51	42·09	13·48	0·01206
60	45·15	10·42	0·01212
80	49·68	5·89	0·01218
		K	= 0·02772
		Wiederholt K	= 0·02802
		Mittelwert K	= 0·02787
	0·0308 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 54·86$.		
5	9·81	45·05	0·01712
10	18·24	36·62	0·01756
15	24·57	30·29	0·01720
20	30·10	24·76	0·01728
25	34·72	20·14	0·01740
30	38·28	16·58	0·01732
40	43·68	11·81	0·01728
50	47·44	7·42	0·01738
		K	= 0·0399
		Wiederholt K	= 0·0421
		Mittelwert K	= 0·0410
	0·0368 Mol KJ pro Liter.		
	$a = 55·93$.		
5	11·78	44·15	0·02054
10	21·05	34·88	0·02050
15	28·30	27·63	0·02041
20	34·05	21·88	0·02037
25	38·59	17·34	0·02034
35	45·04	10·89	0·02030
45	49·02	6·91	0·02018
		K	= 0·0469
		Wiederholt K	= 0·0483
		Mittelwert K	= 0·0476

dass mit 200 Bewegungen in der Minute die maximale Schüttelwirksamkeit erreicht ist. In allen Versuchen wurden den Flaschen 300 bis 400 Bewegungen in der Minute gegeben.

Tabelle 6.

	C_{KJ} in Mol pro Liter	Geschwindigkeitskonstante K	$\frac{K}{C_{KJ}}$
1.	0·00699	0·00945	1·35
2.	0·01032	0·01393	1·35
3.	0·02065	0·02787	1·35
4.	0·02317	0·03088	1·33
5.	0·03082	0·04100	1·33
6.	0·03684	0·04761	1·29

VI. Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Jodionkonzentration.

Zur Beobachtung des Einflusses der Vermehrung der Katalysatormenge wurden noch mehrere andere Versuche angestellt, in welchen verschiedene Jodkaliumkonzentrationen benutzt wurden. Die Resultate dieser Experimente ersieht man aus den Tabellen 3 und 5. Die wiederholten Versuche wurden mit andern KJ- und H_2O_2-Präparaten einige Monate später angestellt.

Tabelle 6, welche die Versuche der Tabellen 3 und 5 enthält, zeigt das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Jodkaliumkonzentration. Die Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten und Jodkaliumkonzentrationen, also die Werte $\frac{K}{C_{KJ}}$ in der dritten Kolumne sind konstant. Wir können daher sagen, dass bei diesem Salz die Reaktionsgeschwindigkeit und damit hier auch die katalytische Wirkung der Jodidkonzentration direkt proportional ist.

Um zu sehen, ob diese Beziehung auch noch für andere Jodide gilt, wurden Versuche mit den Jodiden von Natrium, Ammonium und Kadmium angestellt. Die Tabellen 7, 8 und 9 enthalten die experimentellen Resultate beim Gebrauch verschiedener Konzentrationen dieser Salze.

In diesen Versuchen wurde das Jodkadmium von Kahlbaum verwendet. Das umkristallisierte Salz gab dasselbe Resultat, wie das direkt von Kahlbaum bezogene. Das Jodnatrium war Mercks reinstes Präparat, das Jodammonium wurde von Merck bezogen und umkristallisiert.

In Tabelle 10 ist das Verhältnis zwischen der katalytischen Wirkung eines jeden der verschiedenen benutzten Jodide und den ent-

Tabelle 7.

Katalytische Wirkung von Jodnatrium.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
1. 0·00616 Mol NaJ pro Liter. $a = 60{\cdot}71$.			
15	6·94	53·77	0·00351
32	13 94	46·77	0·00354
52	21·04	39·67	0·00355
70	26·56	34·15	0·00357
99	33·87	26·84	0·00358
132	40·39	20·42	0·00359
195	48·54	12·16	0·00353
		$K = 0{\cdot}00813$	
2. 0·00921 Mol NaJ pro Liter. $a = 60{\cdot}77$.			
11	7·43	53·34	0·00515
21	13·52	47·25	0·00521
34	20·38	40·39	0·00522
50	27·55	33·22	0·00525
70	34·71	26·05	0·00525
95	41·34	19·43	0·00521
132	48·29	12·48	0·00521
		$K = 0{\cdot}01199$	
3. 0·01226 Mol NaJ pro Liter. $a = 60{\cdot}43$.			
7	6·51	53·92	0·00706
16	13·81	46·62	0·00704
26	20·78	39·65	0·00704
38	27·86	32·57	0·00706
53	34·92	25·51	0 00707
70	41·05	19·38	0·00705
132	53·18	7·25	0·00698
		$K = 0{\cdot}01621$	
4. 0·0184 Mol NaJ pro Liter. $a = 56{\cdot}76$.			
4	5·22	51·54	0·01050
10	12·12	44·64	0·01044
16	18·09	38·67	0·01042
23	24·11	32·65	0·01044
35	32·47	24·29	0·01053
49	39·46	17·30	0·01053
69	48·14	8·62	0·01055
		$K = 0{\cdot}02419$	

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
5. 0·02452 Mol NaJ pro Liter. $a = 55{\cdot}91$.			
4	6·71	49·20	0·01388
8	12·62	43·29	0·01389
13	19·03	36·88	0·01390
19	25·42	30·49	0·01386
26	31·53	24·38	0·01387
35	37·61	18·30	0·01386
49	44·15	11·76	0·01382
		$K = 0{\cdot}03195$	
6. 0·03060 Mol NaJ pro Liter. $a = 56{\cdot}89$.			
4	8·39	48·50	0·01733
8	15·41	41·48	0·01716
13	22·90	33·99	0·01720
19	29·92	26·97	0·01706
26	36·38	20·51	0·01704
35	42·56	14·33	0·01711
47	47·96	8·93	0·01711
		$K = 0{\cdot}03947$	
7. 0·0368 Mol NaJ pro Liter. $a = 57{\cdot}58$.			
4	10·17	47·31	0·02113
8	18·41	39·07	0·02095
12	25·24	32·24	0·02093
16	30·83	26·65	0·02086
23	38·33	19·15	0·02076
35	46·67	10·81	0·02073
		$K = 0{\cdot}0481$	

sprechenden Konzentrationen derselben enthalten. Man sieht, dass für die Werte $\frac{K'}{C_{NaJ}}$ und $\frac{K''}{C_{NH_4J}}$ Konstantenserien erhalten wurden, die

Tabelle 8.

Katalytische Wirkung von Jodammonium.

t	x	$a-x$	0·4343 K
1. 0·00820 Mol NH_4J pro Liter. $a = 55·73$.			
11	6·54	49·19	0·00493
22	12·32	43·41	0·00493
34	19·71	36·02	0·00492
49	23·54	32·19	0·00487
72	30·93	24·80	0·00488
101	37·90	17·83	0·00490
151	45·60	10·13	0·00490
			$K = 0·01128$
			Wiederholt $K = 0·01128$
2. 0·01344 Mol NH_4J pro Liter. $a = 61·25$.			
6	5·97	55·28	0·00745
15	14·47	46·78	0·00781
23	20·78	40·47	0·00783
33	27·47	33·78	0·00790
45	34·27	26·98	0·00791
64	42·44	18·81	0·00801
93	50·22	11·03	0·00801
			$K = 0·01807$
3. 0·02033 Mol NH_4J pro Liter. $a = 49·48$.			
6	7·50	41·98	0·01190
12	13·69	35·79	0·01172
18	19·15	30·33	0·01181
27	25·58	23·90	0·01170
38	31·71	17·77	0·01170
57	38·74	10·74	0·01164
			$K = 0·02706$
			Wiederholt $K = 0·02685$
			Mittelwert $K = 0·02697$

t	x	$a-x$	0·4343 K
4. 0·02656 Mol NH_4J pro Liter. $a = 47·49$.			
4	6·52	40·97	0·01603
8	12·05	35·44	0·01589
13	18·14	29·35	0·01608
20	24·71	22·78	0·01596
28	30·40	17·09	0·01586
39	35·96	11·53	0·01577
57	41·26	6·23	0·01550
			$K = 0·03656$
			Wiederholt $K = 0·03449$: $K = 0·03636$
			$K = 0·03664$: $K = 0·03449$
			Mittelwert $K = 0·03572$
5. 0·03184 Mol. NH_4J pro Liter. $a = 59·10$.			
3·0	7·19	51·91	0·01877
6·5	14·48	44·62	0·01878
10·0	20·74	38·36	0·01877
15·0	28·09	31·01	0·01867
21·0	34·88	24·22	0·01845
28·0	41·17	17·93	0·01850
			$K = 0·04296$
			Wiederholt $K = 0·0435$: $K = 0·0428$
			Mittelwert $K = 0·04307$
6. 0·0395 Mol NH_4J pro Liter. $a = 61·46$.			
2	6·27	55·19	0·02335
5	14·73	46·73	0·02380
8	21·73	39·73	0·02369
12	29·67	31·79	0·02386
17	37·27	24·19	0·02382
23	43·98	17·48	0·02374
34	52·01	9·45	0·02392
			$K = 0·0547$
			Wiederholt $K = 0·0553$: $K = 0·0488$
			$K = 0·0519$: $K = 0·0544$
			Mittelwert $K = 0·0529$

ungefähr denselben Wert ergeben, wie er für $\frac{K}{C_{KJ}}$ erhalten wurde. Wir können daher sagen, dass auch für Natrium- und Ammoniumjodid die katalytische Wirkung der gewöhnlichen Konzentration dieser Salze direkt proportional ist. Mit Kadmiumjodid dagegen ist dies nicht der Fall, da der Wert $\frac{K'''}{C_{\frac{1}{2}CdJ_2}}$ nicht

Tabelle 9.

Katalytische Wirkung von Jodkadmium.

t	x	$a - x$	0·4343 K
1. $CdJ_2 = 0{\cdot}00976$ Äquiv. pro Liter. $a = 55{\cdot}66$.			
13	6·53	49·13	0·00417
46	19·97	35·69	0·00420
67	26·42	29·24	0·00417
99	34·07	21·59	0·00416
133	39·94	15·72	0·00413
187	46·08	9·58	0·00409
		$K =$	0·00955
Wiederholt $K = 0{\cdot}00940$: $K = 0{\cdot}00949$ $K = 0{\cdot}00944$. Mittelwert $K =$			0·00947
2. $CdJ_2 = 0{\cdot}01285$ Äquiv. pro Liter. $a = 53{\cdot}49$.			
11	6·59	46·90	0·00518
21	11·93	41·56	0·00522
36	18·83	34·66	0·00523
56	26·26	27·23	0·00523
84	33·90	19·59	0·00519
140	43·38	10·11	0·00517
211	49·03	4·46	0·00511
		$K =$	0·01195
		Wiederholt $K =$	0·01193
		Mittelwert $K =$	0·01194
3. $CdJ_2 = 0{\cdot}02070$ Äquiv. pro Liter. $a = 54{\cdot}71$.			
7	6·09	48·62	0·00733
16	13·16	41·55	0·00748
25	19·54	35·17	0·00768
36	25·76	28·95	0·00768
52	32·63	22·08	0·00758
70	38·65	16·06	0·00761
97	44·48	10·23	0·00751
		$K =$	0·01738
		Wiederholt $K =$	0·01706
		Mittelwert $K =$	0·01722
4. $CdJ_2 = 0{\cdot}03114$ Äquiv. pro Liter. $a = 54{\cdot}47$.			
5	6·26	48·21	0·01062
12	13·49	40·98	0·01030
19	19·75	34·72	0·01030
27	26·11	28·36	0·01050
38	32·50	21·97	0·01038
52	38·77	15·70	0·01039
70	44·12	10·35	0·01030
95	48·51	5·96	0·01012
		$K =$	0·02385
		Wiederholt $K =$	0·02383
		Mittelwert $K =$	0·02384

t	x	$a - x$	0·4343 K
5. $CdJ_2 = 0{\cdot}0389$ Äquiv. pro Liter. $a = 46{\cdot}49$.			
5	6·11	40·38	0·01222
10	11·32	35·17	0·01211
18	18·38	28·11	0·01213
27	24·62	21·87	0·01213
39	30·85	15·64	0·01213
56	36·61	9·88	0·01200
		$K =$	0·02790
Wiederholt $K = 0{\cdot}02802$: $K = 0{\cdot}02797$ Mittelwert $K =$			0·02796
6. $CdJ_2 = 0{\cdot}0461$ Äquiv. pro Liter. $a = 46{\cdot}47$.			
4	5·57	40·90	0·01383
10	12·58	33·89	0·01371
17	19·35	27·12	0·01376
27	26·75	19·72	0·01379
38	32·57	13·90	0·01379
56	38·36	8·11	0·01354
		$K =$	0·03163
		Wiederholt $K =$	0·03121
		Mittelwert $K =$	0·03142
7. $CdJ_2 = 0{\cdot}0547$ Äquiv. pro Liter. $a = 50{\cdot}31$.			
4	6·72	43·59	0·01558
8	12·62	37·69	0·01525
14	19·94	30·37	0·01571
21	26·22	24·09	0·01523
29	32·31	18·10	0·01531
40	37·64	12·67	0·01497
58	43·30	7·01	0·01476
		$K =$	0·03514
Wiederholt $K = 0{\cdot}0349$: $K = 0{\cdot}03471$ Mittelwert $K =$			0·03492
8. $CdJ_2 = 0{\cdot}0636$ Äquiv. pro Liter. $a = 51{\cdot}99$.			
4	7·43	44·56	0·01675
10	16·61	35·38	0·01672
15	22·69	29·30	0·01661
21	28·58	23·41	0·01650
30	35·37	16·62	0·01651
45	42·42	9·57	0·01634
		$K =$	0·03815
		Wiederholt $K =$	0·03869
		Mittelwert $K =$	0·03842

9. $CdJ_2 = 0.0842$ Äquiv. pro Liter.

$a = 51.33$.

t	x	$a - x$	$0.4343\ K$
4	8.81	42.52	0.02045
8	15.92	35.41	0.02016
13	23.26	28.07	0.02016
19	29.88	21.45	0.01994
27	36.34	14.99	0.01980
39	42.16	9.17	0.01918

$K = 0.0459$

Wiederholt $K = 0.0451$; $K = 0.0449$

Mittelwert $K = 0.04532$

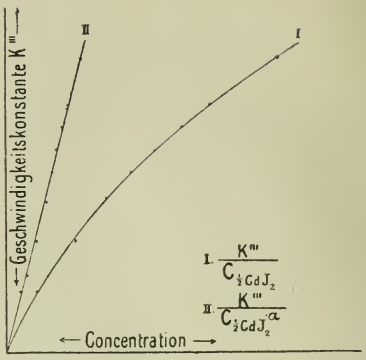

Fig. 4.

Tabelle 10.

	C_{NaJ} in Mol pro Liter	Geschwindigkeitskonstante K'	$\frac{K'}{C_{NaJ}}$
1.	0.00616	0.00813	1.31
2.	0.00921	0.01199	1.29
3.	0.01256	0.01621	1.30
4.	0.01840	0.02419	1.31
5.	0.02452	0.03195	1.32
6.	0.03060	0.03947	1.30
7.	0.03678	0.04810	1.32

	C_{NH_4J} in Mol pro Liter	Geschwindigkeitskonstante K''	$\frac{K''}{C_{NH_4J}}$
1.	0.00820	0.01128	1.38
2.	0.01344	0.01807	1.35
3.	0.02033	0.02697	1.33
4.	0.02656	0.0357	1.35
5.	0.03184	0.0431	1.35
6.	0.03947	0.0529	1.34

	$C_{½\,CdJ_2}$ in Äquiv. pro Liter	Geschwindigkeitskonstante K'''	$\frac{K'''}{C_{½\,CdJ_2}}$
1.	0.00976	0.00947	0.970
2.	0.01285	0.01194	0.929
3.	0.02072	0.01722	0.831
4.	0.03114	0.02384	0.765
5.	0.0389	0.02796	0.720
6.	0.0461	0.03142	0.682
7.	0.0547	0.03492	0.639
8.	0.0636	0.0384	0.604
9.	0.0842	0.0453	0.540

konstant ist, wie von Kurve I, Fig. 4 graphisch dargestellt ist. Wir wissen nun aber, dass nach der elektrolytischen Ionentheorie die drei

Alkalisalze in ihren Lösungen nahezu völlig dissoziiert sind, und dass überhaupt in den angewandten Konzentrationen bei allen dreien die Dissoziation in sehr annähernd demselben Betrage stattfindet. Dagegen ist bekanntlich eine Lösung von Jodkadmium verhältnismässig wenig dissoziiert. Es ist also leicht erklärlich, dass die Alkalisalze sich katalytisch anders benehmen als das Kadmiumsalz, wenn nämlich die katalytische Wirkung der Jodidlösung direkt proportional ihrem Gehalte an Jodionen gesetzt wird. Daher ist die katalytische Wirkung der Alkalisalze direkt proportional ihrer gewöhnlichen Konzentration, bei dem wenig dissoziierten Jodkadmium dagegen ist die Konzentration des Jodions und daher auch die katalytische Wirkung nicht der gesamten Konzentration des Jodids proportional. Ist aber die Annahme richtig, dass im wesentlichen die katalytische Wirkung von der Konzentration des Jodions abhängt, so muss nicht nur bei den Alkalijodiden, sondern auch annähernd beim Jodkadmium der Ausdruck:

$$\frac{\text{Geschwindigkeitskonstante}}{\text{Jodidkonzentration} \times \text{Dissoziationsgrad}}$$

unabhängig von der Konzentration eine Konstante sein. Dies wird in der Tat durch umstehende Tabelle 11 bewiesen, wo wir den Dissoziationsgrad α der Jodide nach den Zahlen von Kohlrausch-Holborn aus der elektrischen Leitfähigkeit der Jodide berechnet haben[1]).

Aus Tabelle 11 ergibt sich in der Tat eine gute Proportionalität zwischen der elektrolytisch dissoziierten Menge des Jodids und seiner katalytischen Wirkung. Auch ist die katalytische Wirkung des Jodions im Jodkalium (1·44) gleich der katalytischen Wirkung der Jodionen im Jodnatrium (1·45) und im Jodammonium (1·48), gerade so wie etwa die gleiche Menge H-Ion in verdünnter Salzsäure den Zucker ebenso

[1]) Da keine experimentellen Daten für die molekulare Leitfähigkeit von Jodammoniumlösungen von der benutzten Konzentration in der Literatur vorhanden sind, wurde die Leitfähigkeit von Chlorammoniumlösungen benutzt, da man annehmen konnte, dass der Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Salze innerhalb experimenteller Fehler liegen würde. Nach einer Privatmitteilung von Prof. Bredig hat dieser vor Jahren auch die molekulare Leitfähigkeit Λ_v des Jodammoniums gemessen. Er fand bei 25° Λ_v in reziproken Ohms:

bei v =	32	64	128	256	512	1024
NH_4Cl	135·1	138·9	142·1	144·4	146·0	147·6
NH_4J	136·3	140·1	143·1	145·1	146·8	148·1

Da der Unterschied der beiden Salzleitfähigkeiten gleich ist dem bekannten Unterschied in der Beweglichkeit ihrer Anionen, so können wir nach diesen Messungen den Dissoziationsgrad α des Jodammoniums unbedenklich gleich dem des Chlorammoniums setzen.

Tabelle 11.

KJ. ($\Lambda_\infty = 151{\cdot}3$).

	Mol KJ pro Liter	Λ_v	α	K	$\frac{K}{C_{KJ}.\alpha}$
1.	0·00699	145	95 7	0·00945	1·41
2.	0·01032	143	94·5	0·01393	1·43
3.	0·02065	139	92·0	0·02787	1·47
4.	0·02317	138·5	91·6	0·03088	1·46
5.	0·03082	137	90·6	0·04101	1·46
6.	0·0368	136	90·1	0·04761	1·43
					Mittelwert 1·44

NaJ. ($\Lambda_\infty = 128{\cdot}6$).

	Mol NaJ pso Liter	Λ_v	α	K'	$\frac{K'}{C_{NaJ}.\alpha}$
1.	0·00616	121	93·9	0·00813	1·41
2.	0·00921	119	92·5	0·01199	1·41
3.	0·01226	118	91·5	0·01621	1·45
4.	0·01840	116	90·0	0·02419	1·46
5.	0·02452	114	88·8	0·03195	1·47
6.	0·03060	113	87·8	0·0395	1·47
7.	0·0368	112	86·9	0·0481	1·50
					Mittelwert 1·45

NH_4Cl. ($\Lambda_\infty = 150{\cdot}3$).

	Mol NH_4J pro Liter	Λ_v	α	K''	$\frac{K''}{C_{NH_4J}.\alpha}$
1.	0·00820	141·8	94·3	0·01128	1·47
2.	0·01344	139·7	92·6	0·01807	1·45
3.	0·02033	137·6	91·6	0·02697	1·45
4.	0·02656	136	90·6	0·03572	1·49
5.	0·03184	135	89·8	0·0431	1·51
6.	0·0395	133·5	88·9	0·0529	1·51
					Mittelwert 1·48

CdJ_2. ($\Lambda_\infty = 142$).

	Äquiv. CdJ_2 pro Liter	Λ_v	α	K'''	$\frac{K'''}{C_{1/2}CdJ_2.\alpha}$
1.	0·00976	77·6	54·8	0·00947	1·77
2.	0·01285	72·5	51·2	0·01194	1·81
3.	0·02072	63·1	44·6	0·01722	1·87
4.	0·03114	56·0	39·6	0·02384	1·94
5.	0·0389	52·0	36·7	0·02796	1·96
6.	0·0461	48·9	34·5	0·03142	1·97
7.	0·0547	45·7	32·3	0·03494	1·98
8.	0·0636	43·4	30·7	0·03842	1·97
9.	0·0842	39·4	27·8	0·04532	1·94
					Mittelwert 1·91

schnell invertiert, wie in verdünnter Salpetersäure. Mit Jodkadmium bekommt man auch eine Konstante, wie von Fig. 4, Kurve II, graphisch

dargestellt ist. Dass diese Konstante für Jodkadmium höher ist (1·91), hat wohl darin seinen Grund, dass wir wegen Komplexbildung und stufenweiser Dissoziation in $\alpha = \frac{\Lambda v}{\Lambda_\infty}$ beim Jodkadmium kein absolutes, sondern nur ein annäherndes relatives Mass für die Jodionkonzentration besitzen[1]).

Die gewonnenen Resultate rechtfertigen die Annahme, dass die katalytische Wirkung direkt proportional der Konzentration des Jodions in der Lösung ist. Fernere quantitative Beweise wurden durch folgende Versuche erhalten:

VII. Einfluss des Zusatzes von Stoffen, welche mit den Jodionen Komplexe bilden.

Wenn man einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium Stoffe zusetzt, die mit den Jodionen Komplexe bilden, dann wird nach unserer Theorie die katalytische Wirkung oder Reaktionsgeschwindigkeit vermindert werden, und die Verminderung wird direkt proportional der Menge des verschwundenen Jodions sein. Natürlich wird hierbei vorausgesetzt, dass das entstehende komplexe Ion keine erhebliche katalytische Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt. Ein Beispiel für die Verminderung der Jodionmenge ist der Fall, in welchem zu einer Jodkaliumlösung Jod hinzugegeben wird[2]). Durch diesen Zusatz geht ein Teil des Jodions in ein komplexes Ion J'_3 über. Aus der schönen Arbeit von Jakowkin[3]) wissen wir sogar auch, wieviel Jodkalium neben der komplexen Verbindung KJ_3 noch bei gegebenem Jodzusatz frei übrig bleibt. Machen wir nun die Annahme, dass nur das freie KJ und nicht das komplexe KJ_3 katalytisch auf H_2O_2 wirkt, so können wir aus den Zahlen von Jakowkin voraus berechnen, wieviel freies Jodkalium nach dem Jodzusatz noch übrig und katalytisch wirksam bleibt.

Wenn wir nun eine Reihe von Versuchen ausführen zur Bestimmung der katalytischen Wirkung von Jodkaliumlösung, in welcher Jod aufgelöst ist, auf eine Wasserstoffsuperoxydlösung, so können wir einerseits aus der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten die Konzentration des in der Lösung befindlichen freien KJ berechnen; denselben Wert für KJ müssen wir anderseits aus den Jakowkinschen Versuchen erhalten. Es wurden Versuche derart angestellt (Tabelle 12), dass bei konstanter Konzentration von Jodkalium verschiedene Mengen

[1]) Vergl. Hittorf nach Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^1, 617.

[2]) Vergl. Le Blanc und Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 401 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 19 (1896).

Tabelle 12.

Zusatz von Jod.

t	x	$a-x$	0·4343 K
1.	0·0313 Mol. KJ pro Liter		
	0·002985 „ J_2 „ „		
	$a = 55·95$		
4	7·74	48·21	0·01618
8	14·45	41·50	0·01622
14	22·77	33·18	0·01621
21	30·22	25·73	0·01607
29	36·75	19·20	0·01602
39	42·48	13·47	0·01586
54	48·13	7·82	0·01583
			$K = 0·0370$
2.	0·0313 Mol. KJ pro Liter		
	0·00625 „ J_2 „ „		
	$a = 54·87$		
4	6·99	47·88	0·01483
9	14·37	40·50	0·01466
15	21·64	33·23	0·01453
22	28·57	26·30	0·01452
31	35·36	19·51	0·01450
44	42·28	12·59	0·01450
61	47·76	7·11	0·01452
			$K = 0·03362$
3.	0·0313 Mol. KJ pro Liter		
	0·00840 „ J_2 „ „		
	$a = 55·69$		
4	6·48	49·21	0·01338
8	12·31	43·38	0·01350
13	18·43	37·26	0·01328
19	24·74	30·95	0·01336
27	31·59	24·10	0·01340
38	38·73	16·96	0·01350
55	45·96	9·73	0·01365
			$K = 0·03094$
4.	0·0313 Mol. KJ pro Liter		
	0·0108 „ J_2 „ „		
	$a = 56·08$		
5	7·16	48·92	0·01186
12	15·64	40·44	0·01183
19	22·64	33·44	0·01182
29	30·52	25·56	0·01177
41	37·43	18·65	0·01166
58	44·25	11·83	0·01167
81	49·51	6·57	0·01150
			$K = 0·02701$
5.	0·0313 Mol. KJ pro Liter		
	0·01355 „ J_2 „ „		
	$a = 55·69$		
5	6·44	49·25	0·01068
10	12·20	43·49	0·01074
16	18·00	37·69	0·01060
24	24·78	30·91	0·01065
34	31·41	24·28	0·01061
50	39·26	16·43	0·01060
75	46·68	9·01	0·01055
			$K = 0·02448$
			Wiederholt $K = 0·02392$
			Mittelwert $K = 0·02419$
6.	0·0313 Mol. KJ pro Liter		
	0·02245 „ J_2 „ „		
	$a = 55·91$		
6	7·10	48·81	0·00983
15	15·96	39·95	0·00973
23	22·52	33·39	0·00973
33	29·28	26·63	0·00976
45	35·55	20·36	0·00975
67	43·40	12·51	0·00971
86	47·74	8·17	0·00971
			$K = 0·02245$

Tabelle 13.

0·0313 Mol KJ pro Liter.

v	x_1	K_1
70·93	0·07087	0·001385
82·76	0·06518	0·001391
100·3	0·06022	0·001402
115·5	0·05746	0·001406
152·4	0·05280	0·001396
221·9	0·04829	0·001364
349·3	0·04628	0·001355
		Mittelwert 0·001386

Jod zugegeben wurden. Das Jod (resublimiert) wurde zunächst in der Jodkaliumlösung aufgelöst und ein ccm dieser Lösung zu der Wasserstoffsuperoxydlösung in der üblichen Weise hinzugesetzt. Wie sich aus Tabelle 12 ergibt, sind auch in diesem Falle, wo Jod vorhanden ist, Konstanten für die erste Ordnung der Reaktion erhalten worden.

Zu der Berechnung der in Lösung befindlichen Jodkaliummenge wurden die Daten der Tabelle 13 der Jakowkinschen Arbeit entnommen. In Tabelle 13 bedeutet:

x_1 = freies Jod.

r = Volumen der wässerigen Lösung in Litern, welches ein Grammmolekül Jod enthält.

a_1 = Grammmoleküle KJ im Volumen r.

Wenn nun in der Lösung das Gleichgewicht:

$$KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$$

herrscht, dann sind, abgesehen von der elektrolytischen Dissoziation, im Volumen r frei vorhanden $(1 - x_1)$ Grammmoleküle des Komplexes und $(a_1 - 1 + x_1)$ Grammmoleküle KJ. Mit Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung erhalten wir:

$$K_1 = \frac{(a_1 - 1 + x_1)x_1}{r(1 - x_1)}.$$

In der folgenden Tabelle 14 sehen wir, wie, entsprechend unserer Theorie, die katalytische Wirkung der Jodkaliumlösung durch Jodzusatz in diesen Versuchen vermindert wird. Wir können nun auch aus der übrig gebliebenen katalytischen Wirkung berechnen, wieviel Jodkalium noch frei in der Lösung übrig ist, und diese aus unsern katalytischen Versuchen bestimmten Jodkaliummengen mit den aus Jakowkins Verteilungsversuchen berechneten vergleichen: Wie man sieht, stimmen diese in den beiden letzten Kolumnen (Tabelle 14) enthaltenen beiden Zahlenreihen vorzüglich miteinander überein.

Tabelle 14.

	Mol. KJ pro Liter	Mol. J_2 pro Liter	K gefunden	Aktives KJ nach Katalyse gefunden	Aktives KJ nach Jakowkin berechnet
	0·0313	0·0000	0·04145	—	—
1.	0·0313	0·002985	0·03698	0·0279	0·0285
2.	0·0313	0·00625	0·03362	0·0250	0·0251
3.	0·0313	0·00840	0·03094	0·0230	0·0230
4.	0·0313	0·01080	0·02701	0·0200	0·0210
5.	0·0313	0·01355	0·02419	0·0180	0·0173
6.	0·0313	0·01563	0·02245	0·0167	0·0169

Ebenso wie durch Jodzusatz kann man die Konzentration des Jodions im Jodkalium auch dadurch vermindern, dass man dieselben durch Zusatz von Quecksilberjodid in die Anionen komplexer Quecksilberjodwasserstoffsäuren[1]) überführt. Nach dem Satze, dass die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im wesentlichen nur von dem Jodion bewirkt wird, muss also auch Zusatz von Quecksilberjodid die katalytische Wirkung von Jodkaliumlösungen vermindern.

Um diese Folgerung der Theorie experimentell zu prüfen, wurde also eine weitere Reihe von Versuchen ausgeführt, in welchen zu gleichen Mengen von KJ wechselnde Mengen HgJ_2 zugesetzt wurden. Das HgJ_2[2]) (Kahlbaum) wurde zunächst in der Jodkaliumlösung aufgelöst und dann 1 ccm dieser Lösung der Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt. Tabelle 15 enthält die Resultate der verschiedenen Versuche. Auch hier, ebenso wenig wie im vorigen Fall beim Jod, übt der Zusatz von HgJ_2 zu der Lösung keinen Einfluss auf die Reaktionsordnung aus, da konstante Werte für eine monomolekulare Reaktion erhalten werden. Tabelle 16 zeigt, wie die katalytische Wirkung abnimmt mit der Zunahme der hinzugefügten Jodquecksilbermenge.

Tabelle 15.

Zusatz von HgJ_2.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
1.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·00205 „ HgJ_2 pro Liter		
	$a = 50{\cdot}30$		
4	6·81	43·39	0·01580
8	12·64	37·66	0·01571
13	19·11	31·19	0·01597
21	26·91	23·39	0·01583
30	33·38	16·92	0·01577
42	39·28	11·02	0·01570
			$K = 0{\cdot}0364$

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
2.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·00397 „ HgJ_2 pro Liter		
	$a = 56{\cdot}19$		
4	6·80	49·39	0·01403
9	14·38	41·81	0·01427
15	21·70	34·49	0·01413
22	28·68	27·51	0·01410
31	35·59	20·60	0·01406
44	42·59	13·60	0·01400
57	47·17	9·02	0·01394
			$K = 0{\cdot}03241$

[1]) Die Art dieser Anionen ist inzwischen von Abegg und Sherrill in einer Arbeit aus dem Breslauer Chemischen Institut näher besprochen worden. Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 720 (1903). Ihre Ergebnisse stehen mit den unsrigen in guter Übereinstimmung.

[2]) Ein Versuch zur Bestimmung des Einflusses von HgJ_2 auf H_2C_2 zeigte, dass das H_2O_2 auch durch HgJ_2 allein langsam zersetzt wurde, aber so langsam, dass man diese Zersetzung als ausserordentlich langsam vernachlässigen konnte.

t	x	$a-x$	0·4343 K
3.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·00547 „ HgJ_2 pro Liter $a = 54·82$		
5	7·30	47·52	0·01242
11	14·84	39·99	0·01246
17	21·12	33·70	0·01244
25	28·06	26·76	0·01246
47	40·50	14·50	0·01241
63	45·68	9·14	0·01235
			$K = 0·02860$
4.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·00798 „ HgJ_2 pro Liter $a = 56·25$		
6	7·39	48·86	0·01020
12	13·55	42·70	0·00998
19	20·25	36·00	0·01020
28	27·00	29·25	0·01014
39	33·55	22·70	0·01011
54	40·20	16·05	0·01009
81	47·51	8·74	0·00998
			$K = 0·02326$
5.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·01017 „ HgJ_2 pro Liter $a = 54·28$		
17	14·70	39·58	0·00806
25	20·30	33·98	0·00813
36	26·51	27·77	0·00808
49	32·42	21·86	0·00806
69	39·14	15·14	0·00804
94	44·62	9·66	0·00798
			$K = 0·01856$

t	x	$a-x$	0·4343 K
6.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·01078 „ HgJ_2 pro Liter $a = 55·45$		
8	7·38	48·07	0·00776
17	14·43	41·02	0·00770
26	20·57	34·88	0·00774
37	26·71	28·74	0·00771
50	32·69	22·76	0·00773
104	46·49	8·96	0·00761
			$K = 0·01775$
7.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·01161 „ HgJ_2 pro Liter $a = 52·83$		
17	12·92	39·91	0·00728
27	19·07	33·76	0·00720
39	25·16	27·67	0·00720
54	31·19	21·64	0·00718
74	37·23	15·60	0·00716
94	41·52	11·31	0·00712
			$K = 0·01655$
8.	0·0313 Mol KJ pro Liter 0·01315 „ HgJ_2 pro Liter $a = 54·95$		
8	6·08	48·87	0·00638
18	12·68	42·27	0·00633
30	19·44	35·51	0·00632
44	25·91	29·04	0·00630
60	31·91	23·04	0·00629
86	39·15	15·80	0·00629
123	45·58	9·37	0·00625
			$K = 0·01453$

Tabelle 16.

	Mol. KJ pro Liter	Mol. HgJ_2 pro Liter	Geschwindigkeitskonstante K
	0·0313	0·0000	0·0415
1.	0·0313	0·00205	0·0364
2.	0·0313	0·00397	0·0324
3.	0·0313	0·00547	0·0286
4.	0·0313	0·00798	0·0233
5.	0·0313	0·01017	0·01856
6.	0·0313	0·01078	0·01775
7.	0·0313	0·01161	0·01665
8.	0·0313	0·01315	0·01453

Die Annahme, dass der Zusatz eines Stoffes, welcher Komplexe mit den Jodionen bildet, die katalytische Wirkung vermindert, wurde also erstens quantitativ bewiesen durch

Zusatz von Jod und zweitens qualitativ durch Zusatz von HgJ_2 zu der Jodkaliumlösung.

Wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich ist, ermöglicht dies Verfahren eine genaue Bestimmung der Jodionen in Lösungen, wenn letztere keine andern Stoffe enthalten, durch die Wasserstoffsuperoxyd katalysiert oder die katalytische Wirkung der Jodionen auf das Wasserstoffsuperoxyd gehemmt werden könnte. Auch ist die Anwendbarkeit einer solchen katalytischen Jodionenbestimmung dadurch beschränkt, dass sie nur in annähernd neutraler Lösung ausführbar ist, da Alkali, wie wir sogleich sehen werden, hemmend wirkt, und ein Säureüberschuss die bekannte andere Reaktion:

$$2H' + H_2O_2 + 2J' = 2H_2O + J_2$$

in den Vordergrund bringt.

VIII. Einfluss des Zusatzes von Alkali.

Versuche mit konstanter Jodkaliumkonzentration und wechselnden Alkalimengen wurden ausgeführt zur Ermittlung des Einflusses von Alkali auf diese Reaktion: Das benutzte Alkali ($NaOH$) war hergestellt, indem man reines Natrium mit „Leitfähigkeitswasser", welches von einer Wasserstoffatmosphäre bedeckt war, in Berührung kommen liess. Bei der Ausführung des Versuchs wurde das Wasserstoffsuperoxyd zunächst in die Reaktionsflasche gegeben, die richtige Menge Natronlauge mittels einer Pipette und das Jodkalium in der üblichen Weise hinzugefügt. In diesen Versuchen wird die Lösung bei Anwesenheit von freiem Jod nicht gefärbt. Eine Reihe von fünf Experimenten wurde ausgeführt (Tabelle 17). Da man keine Konstante in Gegenwart des Alkalis erhielt, wurde die Zeit Θ, in welcher 50% des Wasserstoffsuperoxyds zersetzt wurden, zur Vergleichung der verschiedenen Versuche benutzt. Aus Tabelle 18 ergibt sich, dass mit Steigerung der vorhandenen Alkalimenge die katalytische Wirkung des Jodids abnimmt. Gleichzeitig hört die Gültigkeit der kinetischen Gleichung erster Ordnung auf. Diese Erscheinung wurde auch bei der Kontaktwirkung der Metalle auf Wasserstoffsuperoxyd von Bredig und seinen Mitarbeitern[1]) beobachtet und dürfte, wenigstens zum Teil, auf die saure Natur des Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen sein. Gleichzeitig ist natürlich auch noch ein Einfluss des Alkalis auf die Hydrolyse des intermediär gebildeten Hypojodits (siehe später) vorhanden.

[1]) Bredig und Müller von Berneck, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 296 (1899). — Bredig und Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 324 (1901). — Calvert, ebenda **38**, 513 (1901).

Tabelle 17.

Einfluss von Alkali.

1. 0·138 Mol. *KJ* pro Liter
0·0388 „ *NaOH* pro Liter
0·242 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·43$

t	x
4·5	20·28
9·5	30·14
19·5	37·93
39·5	43·64
72·5	48·18
129·5	50·72

$\Theta = 7$

2. 0·138 Mol. *KJ* pro Liter
0·0775 „ *NaOH* pro Liter
0·242 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·34$

t	x
4·5	12·03
9·5	18·99
19·5	26·41
39·5	33·89
93·5	42·35
129·5	45·01

$\Theta = 17·4$

3. 0·139 Mol. *KJ* pro Liter
0·0961 „ *NaOH* pro Liter
0·243 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·57$

t	x
5	8·84
10	14·19
23	22·32
39	28·14
67	34·31
108	39·57
138	42·17

$\Theta = 30·0$

4. 0·140 Mol. *KJ* pro Liter
0·150 „ *NaOH* pro Liter
0·243 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·63$

t	x
4	3·45
14	9·89
29	16·40
57	24·58
117	34·37
155	38·04

$\Theta = 61$

5. 0·139 Mol. *KJ* pro Liter
0·194 „ *NaOH* pro Liter
0·242 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·30$

t	x
8	3·36
33	11·58
76	21·06
144	30·47

$\Theta = 102$

Tabelle 18.

	Mol *KJ* pro Liter	Mol. *NaOH* pro Liter	Äquiv. H_2O_2 pro Liter	Θ
	0·139	0·000	0·242	4·1
1.	0·138	0·0388	0·242	7·0
2.	0·138	0·0775	0·242	17·4
3.	0·139	0·0961	0·243	30·0
4.	0·140	0·1502	0·243	61·6
5.	0·139	0·1941	0·242	102·0

Tabelle 19.

t	x	$a-x$	0·4343 K
1.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·314 „ $KClO_3$ pro Liter $a = 61·79$		
3·5	8·55	53·24	0·01849
6	13·67	48·12	0·01810
9	19·85	41·94	0·01870
13	26·30	35·49	0·01852
18	33·09	28·70	0·01850
24	39·23	22·56	0·01823
31	44·99	16·80	0·01825
40	50·16	11·63	0·01813
			$K = 0·0423$
2.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·785 „ KNO_3 pro Liter $a = 49·77$		
4	7·92	41·85	0·01882
8	14·55	35·22	0·01880
13	21·29	28·48	0·01865
20	28·67	21·10	0·01864
28	34·86	14·91	0·01870
41	41·16	8·61	0·01859
			$K = 0·0431$
3.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·880 Äquiv. K_2SO_4 pro Liter $a = 49·74$		
4	7·45	42·29	0·01765
8	13·73	36·01	0·01780
13	20·35	29·39	0·01760
19	26·76	22·98	0·01766
27	33·37	16·37	0·01788
39	39·84	9·90	0·01798
			$K = 0·0409$
4.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 1·08 Äquiv. Na_2SO_4 pro Liter $a = 52·73$		
5	9·66	43·07	0·01776
9	15·85	36·88	0·01724
14	22·55	30·18	0·01731
20	28·90	23·83	0·01724
27	34·56	18·17	0·01714
37	40·20	12·53	0·01700
			$K = 0·0398$
5.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 1·03 „ KCl „ „ $a = 50·49$		
4	8·35	42·14	0·01963
8	15·29	35·20	0·01960
13	22·27	28·22	0·01944
19	28·86	21·63	0·01937
26	34·62	15·87	0·01933
36	40·23	10·26	0·01923
			$K = 0·0447$
6.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 1·31 „ $NaCl$ pro Liter $a = 53·28$		
3	7·58	45·70	0·02220
6	14·11	39·17	0·02225
10	21·01	32·27	0·02177
15	27·97	25·31	0·02150
21	34·26	19·01	0·02130
28	39·62	13·66	0·02111
38	44·39	8·89	0·02046
			$K = 0·0489$

Tabelle 20.

	Salze benutzt	Salzkonzentration in Mol pro Liter	KJ in Mol pro Liter	K
			0·0313	0·0425
1.	$KClO_3$	0·314	0·0313	0·0423
2.	KNO_3	0·785	0·0313	0·0431
3.	K_2SO_4	0·880	0·0313	0·0409
4.	Na_2SO_4	1·08	0·0313	0·0398
5.	KCl	1·03	0·0313	0·0447
6.	$NaCl$	1·31	0·0313	0·0489

IX. Einfluss von neutralen Salzen.

Bei mehrern auf katalytischer Wirkung beruhenden Reaktionen fand man, dass neutrale Salze, wenn in hoher Konzentration vorhanden, einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Manche Salze übten einen beschleunigenden, andere dagegen einen hemmenden Einfluss aus. Arrhenius[1]) fand, dass die Anwesenheit von neutralen Salzen in Konzentrationen von 0·125—1·0-norm. einen bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung mittels Basen hatte. Dasselbe stellte er bei der Zuckerinversion durch Säuren fest. Koelichen[2]) fand in seiner Untersuchung über die Acetonkondensation ähnliche Verhältnisse.

In dieser Untersuchung wurden Versuche (Tabelle 19) mit den Salzen $KClO_3$, KNO_3, K_2SO_4, Na_2SO_4, KCl und $NaCl$ ausgeführt. Tabelle 20 zeigt den relativen Einfluss dieser Salze auf die Jodionkatalyse des H_2O_2. Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der Einfluss des $KClO_3$ und KNO_3 so gering ist, dass er vernachlässigt werden kann. Bei den Sulfaten ist die Geschwindigkeitskonstante ein wenig geringer. Eine bemerkenswerte Beschleunigung wird durch die Anwesenheit von Chloriden bewirkt. Die Wirkung der Cl'-Ionen jedoch kann man dadurch erklären, dass die Chloride und Bromide in konzentrierten Lösungen selbst katalytisch auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirken, und die Geschwindigkeitskonstante ist daher hier die Summe der katalytischen Wirkung des Jod- und Chlorkaliums.

Im allgemeinen kann man aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass die Anwesenheit von neutralen Salzen nur geringen Einfluss auf die Reaktion ausübt.

X. Die Existenz eines Zwischenproduktes.

Die Existenz eines Zwischenproduktes, d. h. eines durch die Reaktion aus dem Ausgangskörper und dem Katalysator sich bildenden Stoffes, der sofort unter Rückbildung des Katalysators zerfällt, wurde vor längerer Zeit als eine Erklärung jeder Katalyse vorgeschlagen[3]). Gegen die Verallgemeinerung dieser Theorie behauptet Ostwald, dass die blosse Existenz eines Zwischenproduktes keine Ursache bietet, annehmen zu müssen, dass die ganze Reaktion in dieser Richtung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887); **4**, 237 (1889); **31**, 199 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 176 (1900).

[3]) Literatur vergl. Engler und Wöhler, Zeitschr. anorg. Chemie **29**, 1 (1902).

verläuft, und dass in jedem Falle erst eine genaue Untersuchung erforderlich ist, weil dieses Zwischenprodukt auch von einer Nebenreaktion herrühren könne, und viele Katalysen stattfinden, die nur mit Schwierigkeit nach dieser Theorie erklärt werden können.

Obige Hypothese ist oft auf die katalytische Wirkung vieler Substanzen auf Wasserstoffsuperoxyd angewendet[1]) worden, und in dieser Weise versuchte auch Schöne, die Wirkung von Jodkalium auf H_2O_2 zu erklären.

Er machte die Annahme, das Jodkalium zunächst hydrolytisch in freie Säure und freie Base nach der Gleichung:

$$2\,KJ + 2\,H_2O = 2\,KOH + 2\,HJ \qquad (1)$$

gespalten werde, dass das Wasserstoffsuperoxyd dann erst mit diesen Produkten reagiere:

$$H_2O_2 + 2\,KOH = K_2O_2 + 2\,H_2O \qquad (2)$$

$$H_2O_2 + 2\,HJ \;\; = J_2 + 2\,H_2O, \qquad (3)$$

und dass schliesslich Sauerstoff entwickelt und Jodkalium wiederum zurückgebildet werde.

$$K_2O_2 + J_2 = 2\,KJ + O_2. \qquad (4)$$

Die vollständige Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$\overline{2\,KJ} + 2\,H_2O_2 = \boxed{2\,KJ} + 2\,H_2O + O_2.$$

Wäre diese Hypothese richtig, so würde ohne Zweifel bei der Entstehung von Kaliumhydroxyd und freiem Jod Kaliumhypojodit gebildet werden. Überdies wissen wir, dass nur Salze von schwachen Säuren oder schwachen Basen erheblich hydrolysiert werden, und darum kann Jodkalium, ein Salz, in dem je eine der stärksten Säuren und Basen vereinigt sind, nicht als merklich hydrolytisch gespalten angenommen werden. Da Schönes Theorie auf der Annahme dieser Hydrolyse des Jodkaliums begründet ist, müssen wir sie als sehr unwahrscheinlich betrachten. Ausserdem ist nach den Untersuchungen von Calvert[2]) das H_2O_2 eine viel zu schwache Säure, als dass es den Jodwasserstoff in erheblicher Menge aus seinen Salzen verdrängen könnte, wie die Gleichungen von Schöne schliesslich annehmen. Nach Schöne soll bei der katalytischen Wirkung von Bromiden und Chloriden das Zwischenprodukt ein ganz anderes sein. Er ist der Meinung,

[1]) Schönbein, Ozonide und Antozonide. Vergl. auch Richarz, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1675. — Bayley, Phil. Mag. **57**, 126. — Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 146. — Compt. rend. **90**, 572 (1880).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 513 (1901).

dass in diesem Fall Hypobromit oder Hypochlorit gebildet werden[1]), welche in Gegenwart eines Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd wiederum in die Bromide oder Chloride zerfallen. Er macht diese Annahme, weil kein freies Brom oder Chlor in der Lösung nachweisbar ist.

Eine andere Theorie der Existenz eines Zwischenproduktes wird von Péchard[2]) angegeben. In einer schwach angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium sind die beobachteten Erscheinungen dieselben wie in der Reaktion, die wir betrachten. Péchard erklärt dies folgendermassen: Das Wasserstoffsuperoxyd oxydiert das Jodid, und Jod, welches dem aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds entspricht, wird frei. Nachdem die Lösung neutral geworden ist, verläuft die Reaktion nach der folgenden Gleichung:

$$3\,NaJO_4 + 2\,NaJ + 3\,H_2O = NaJO_3 + 2\,JO_6Na_2H_3 + 2\,J,$$

und wird die Lösung alkalisch durch Hydrolyse des Dinatriumperjodats. Gleichzeitig zersetzt sich das Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart des Dinatriumperjodats, und nach Ablauf eines Tages ist die Lösung nach der folgenden Reaktionsgleichung neutral geworden:

$$2\,JO_6Na_2H_3 + 2\,J = 3\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O.$$

Die Péchardschen Versuche wurden mit einer schwach angesäuerten Lösung ausgeführt. Bei den vorliegenden Versuchen enthielt die Lösung keine Säure; dessen ungeachtet würde wahrscheinlich, da Wasserstoffsuperoxyd selbst eine schwache Säure ist[3]), die Péchardsche Theorie, wenn sie richtig wäre, wenigstens sehr annähernd in diesem Fall sich bewähren. Nach der Péchardschen oder überhaupt irgend einer andern Theorie, welche die Entstehung eines Jodats oder Perjodats als Zwischenprodukt annimmt, müssten aber die Oxydationsprodukte entweder als solche übrig bleiben, oder sie müssten von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zu Jodiden reduziert werden können.

Dass diese Verbindungen in der Lösung nicht entstehen und bestehen bleiben, wurde in Tabelle 1 dadurch bewiesen, dass am Schluss der Reaktion der gesamte Sauerstoff des Superoxyds gasförmig erhalten wurde, und in der zurückbleibenden Jodidlösung die qualitative

[1]) Dass kein *Cl* oder *Br* mit dem *KCl* oder *KBr* anwesend ist — — — — „erklärt sich dadurch, dass diese beiden Halogene mit dem Alkali Hypochlorit und Hypobromit neben Haloidverbindungen bilden, und dass für sie ein schützender Einfluss von *Cl*- oder *Br*-Metall auf das freie Halogen, welches für Jod von Schönbein nachgewiesen ist, nicht besteht.“ E. Schöne l. c.

[2]) Compt. rend. **130**, 1705 (1900). [3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 513 (1901).

Prüfung auf Jodat oder Perjodat negativ ausfiel. Es müssten ferner bei Zusatz von Kaliumjodat oder Perjodat zu einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die Jodkalium enthält, diese angeblichen Zwischenprodukte zu Jodid reduziert werden, es würde daher sofort mehr Jodid gebildet und die katalytische Wirkung erhöht werden. Um dieses zu ermitteln, wurden Versuche angestellt:

1. mit Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium,
2. „ „ „ Jodkalium, in gleicher Konzentration wie in 1. aber unter Zusatz einer bestimmten Menge Kaliumjodat.
3. mit Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium in gleicher Konzenzentration wie in 1. und mit Zusatz von Kaliumperjodat.

Das Jodat und Perjodat waren von Merck als reinste Präparate bezogen, und aus Analysen ergab sich jodometrisch:

	KJO_4		KJO_3	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
1.	0·0508 g	0·0512 g	0·0552 g	0·0557 g
2.	0·0568 „	0·0575 „	0·0466 „	0·0469 „
3.			0·0464 „	0·0467 „

In den Versuchen, in welchen das Perjodat mit dem Wasserstoffsuperoxyd und Jodid in Lösung vorhanden war, wurde die Gesamtmenge des entwickelten Sauerstoffs aus der Titration mit Permanganat, plus dem Sauerstoff, der bei der Reduktion des Perjodats zu Jodat entwickelt wird, berechnet.

Das Jodat und Perjodat wurden der Wasserstoffsuperoxydlösung zugeführt, indem man sie in dem Röhrchen *d* mit der Jodidlösung zugab. Dieselbe Konzentration des Jodids wurde jedesmal in den ausgeführten Versuchen (Tabelle 21) benutzt. Nach Beendigung der Versuche wurden die Lösungen jedesmal geprüft, um zu ermitteln, ob das in Lösung befindliche Jodat der erwarteten Menge entsprach. Dass dieses wirklich der Fall war, kann man aus Tabelle 22 ersehen. Es ergibt sich auch aus dieser Tabelle, dass Zusatz von Jodat die katalytische Wirkung nicht erhöht. Das Perjodat bei Zusatz zu der Lösung wird sofort zersetzt nach der Gleichung:

$$KJO_4 + H_2O_2 = KJO_3 + O_2 + H_2O,$$

aber diese Reaktion vollzieht sich so rasch, dass sie unmöglich gemessen werden konnte. Wenn aber diese erste rasche Gasentwicklung vorüber ist, verläuft auch hier die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit derselben Geschwindigkeit, als wenn das Perjodat nicht hinzugefügt worden wäre.

Tabelle 21.

Zusatz von KJO_3 und KJO_4.

t	x	$a-x$	0·4343 K
1.	0·01032 Mol. KJ pro Liter 0·00956 „ KJO_4 pro Liter $a = 44{\cdot}74$		
10	6·07	38·67	0·00633
22	12·09	32·65	0·00622
38	18·95	25·79	0·00630
59	25·52	19·22	0·00622
92	32·64	12·10	0·00619
			$K = 0{\cdot}01430$
			Wiederholt $K = 0{\cdot}01420$
			Mittelwert $K = 0{\cdot}01425$

0·00956 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

2.	0·01032 Mol. KJ pro Liter 0·01331 „ KJO_4 pro Liter $a = 37{\cdot}71$		
11	5·53	32·18	0·00625
25	11·37	26·34	0·00623
42	17·13	20·58	0·00626
64	22·66	15·05	0·00624
97	28·30	9·41	0·00621
			$K = 0{\cdot}01436$

0·01339 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

3.	0·01032 Mol. KJ pro Liter 0·01609 „ KJO_4 pro Liter $a = 52{\cdot}56$		
9	6·31	46·25	0·00617
19	12·42	40·14	0·00617
31	18·72	33·84	0·00617
47	25·59	26·97	0·00617
67	32·27	20·29	0·00617
94	38·80	13·76	0·00619
152	46·57	5·99	0·00621
			$K = 0{\cdot}01425$

0·01602 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

4.	0·01032 Mol. KJ pro Liter 0·01001 „ KJO_3 pro Liter $a = 55{\cdot}07$		
8	5·91	49·16	0·00616
17	11·81	43·26	0·00617
27	17·53	37·54	0·00616
39	23·43	31·64	0·00617
54	29·51	25·56	0·00617
72	35·29	19·78	0·00618
105	42·56	12·51	0·00613
			$K = 0{\cdot}01419$

5.	0·01032 Mol. KJ pro Liter 0·01608 „ KJO_3 pro Liter $a = 42{\cdot}39$		
10	5·66	36·73	0·00621
23	11·84	30·55	0·00618
39	18·04	24·35	0·00617
61	24·74	17·65	0·00624
88	30·22	12·17	0·00616
144	37·30	5·09	0·00640
			$K = 0{\cdot}01434$

0·01603 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

6.	0·01032 Mol. KJ pro Liter 0·02732 „ KJO_3 pro Liter $a = 55{\cdot}67$		
8	5·93	49·74	0·00610
17	11·97	43·70	0·00618
27	17·80	37·87	0·00620
39	23·88	31·79	0·00624
54	30·01	25·66	0·00623
72	35·78	19·89	0·00621
105	43·29	12·38	0·00622
			$K = 0{\cdot}01428$

0·02710 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

Tabelle 22

	Mol. KJ pro Liter	Mol. KJO_4 pro Liter	Mol. KJO_3 pro Liter	KJO_3 nach der Reaktion gefunden in Lösung	K
	0·01032	0·000	0·000	0·000	0·01425
1.	0·01032	0·0956	0·000	0·00956	0·01425
2.	0·01032	0·01331	0·000	0·01339	0·01436
3.	0·01032	0·01609	0·000	0·01602	0·01425
4.	0·01032	0·000	0·01001	—	0·01419
5.	0·01032	0·000	0·01608	0·01603	0·01434
6.	0·01032	0·000	0·02732	0·02710	0·01428

Auf Grund dieser Versuche sind wir berechtigt zu sagen, dass bei dieser Katalyse Jodat oder Perjodat nicht die Zwischenprodukte sein können.

Es ist behauptet worden[1]), dass, wenn in einer Jodkaliumlösung Kaliumperjodat vorhanden ist, letzteres auf das Jodid einwirkt unter Freiwerden von Jod, und dass das Perjodat dabei selbst zu Jodat reduziert wird. Diese Angabe wird weder von den Beobachtungen, noch von den kinetischen Resultaten dieser Versuche bei den angewandten Verdünnungen bestätigt.

Es ist von Tanatar[2]) behauptet worden, dass das Jodat auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, indem es letzteres katalytisch zersetzt. In einer Untersuchung von Schönbein[3]) jedoch wird bemerkt, dass weder gelöste Chlorate, Bromate noch Jodate irgend einen Einfluss auf Wasserstoffsuperoxyd haben. Die kinetischen Resultate in Tabelle 22 bestätigen die Schönbeinsche Angabe in Betreff des Jodats. Ein Versuch zur Ermittlung des Einflusses des Jodats auf Wasserstoffsuperoxyd ergab, dass in seiner Gegenwart H_2O_2 nur sehr langsam Sauerstoff entwickelt, so dass man die Einwirkung des Jodats auf H_2O_2 als unmessbar langsam ansehen kann.

In einer neuen Mitteilung von Förster und Gyr[4]) versuchten diese eine andere, auf die Bildung eines Zwischenproduktes gegründete Erklärung dieser Reaktion zu geben. Diese Autoren behaupten, dass das Jodid zunächst zu Hypojodit oxydiert wird, und dass das Hypojodit dann unter Sauerstoffentwicklung und Jodidrückbildung auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd einwirkt. Es ist klar, dass diese Erklärung analog der Schöneschen Erklärung der katalytischen Wirkung von Bromiden und Chloriden auf Wasserstoffsuperoxyd ist. Auch ich hatte bald nach Beginn meiner Untersuchung unabhängig dieselbe Ansicht, wie die soeben ausgedrückte, als eine Erklärung dieser Reaktion aus folgenden Gründen angenommen:

Wie bereits bemerkt, enthält eine Mischung von KJ-Lösung und H_2O_2 Jod und freies Alkali. Das ist im analogen Falle sehr leicht nachzuweisen, wenn konzentrierte Jodammonium- und Wasserstoffsuperoxydlösungen zusammengebracht werden, in welchem Falle das entwickelte Ammoniakgas durch den Geruch wahrgenommen werden kann, und die Lösung durch Anwesenheit des in Freiheit gesetzten Jods dunkelgefärbt ist. Es ist also die Bildung von Hypojodit nach der Gleichung:

$$J_2 + 2\,KOH = KJ + KJO + H_2O$$

[1]) Dammer II, 2, 45. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1013 (1899).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **84**, 390 (1861).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 1 (1903).

notwendig. Also muss Kaliumhypojodit, die niedrigste Oxydationsstufe des Jodkaliums, welche, wie schon von Schönbein (loc. cit.) experimentell bewiesen ist, unter Sauerstoffentwicklung von Wasserstoffsuperoxyd sehr schnell reduziert wird, sich bilden.

Ein weiterer Grund für die Annahme, dass das Hypojodit das gebildete Zwischenprodukt ist, ergibt sich daraus, dass es allein von den möglichen Oxydationsprodukten des Jodkaliums, wie schon gezeigt, als Zwischenprodukt ziemlich schnell sich bilden und von dem H_2O_2 sofort wieder zersetzt werden kann.

Ferner stimmen auch die kinetischen Resultate mit dieser Hypothese überein. Unter der Annahme der folgenden Stufenreaktion:

Erste Stufe: $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$,

als messbar langsamer Reaktion und

zweite Stufe: $H_2O_2 + JO' = H_2O + O_2 + J'$,

als unmessbar schneller Reaktion, kommt dann also von diesen beiden Stufen nur die Geschwindigkeit der ersten zur Messung, für welche demnach die durch unsere Versuche sehr gut bestätigte kinetische Gleichung lautet:

$$\frac{dC_{JO'}}{dt} = k \cdot C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}$$

während in der zweiten Stufe das gebildete Hypojodit mit dem vorhandenen Superoxydüberschuss unter Rückbildung des katalysierenden Jodions sofort Sauerstoffgas entwickelt, also die entwickelte Menge Sauerstoffgas in jedem Augenblicke ein direktes Mass der in der ersten Stufe gebildeten Hypojoditmenge gibt, während die Konzentration des Jodions konstant bleibt[1]).

Die Annahme der Existenz des Hypojodits als Zwischenprodukt wird also bestätigt

1. durch die Anwesenheit von Jod und Alkali in der Lösung und die damit gegebenen Notwendigkeit der Hypojoditbildung;

2. durch die Versuche, welche beweisen, dass weder Jodat, noch Perjodat Zwischenprodukte sein können;

3. durch die experimentell gefundenen kinetischen Gesetze der Reaktion.

---

[1]) Dies ist aus Folgendem ersichtlich: Das gebildete Hypojodit wird sofort zersetzt unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Also:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{dJO'}{dt} = k C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}.$$

$C_{J'}$ = konstant, und für $(C_{J'} \cdot k) = K$ eingesetzt ergibt:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{dJO'}{dt} = K \cdot C_{H_2O_2}.$$

Tabelle 23.

Leitfähigkeit bei 0°.

R	*r*	*W*
1. 0·0313 Mol. *KJ* pro Liter		
100	1·08	108
110	1·00	110
110	0·97	107·7
101	1·07	108·1
	Mittelwert	108·5
2. 0·0313 Mol. *KJ* pro Liter 0·195 „ H_2O_2 pro Liter		
101	1·06	107·1
110	1·00	110·0
111	0·98	108·8
101	1·08	108·6
	Mittelwert	108·6
3. 0·0313 Mol. *KJ* pro Liter		
100	1·30	130
110	1·20	132
1000	0·135	135
110	1·23	135·3
100	1·33	133
	Mittelwert	133·1
4. 0·0313 Mol. *KJ* pro Liter 0·0126 „ H_2O_2 pro Liter		
100	1·30	130
110	1·20	132
101	1·30	131·3
110	1·20	132
1000	0·132	132
	Mittelwert	131·5
5. 0·0625 Mol. *KJ* pro Liter		
100	0·73	73·0
110	0·65	71·5
111	0·645	71·6
100	0·71	71·0
	Mittelwert	71·8
6. 0·0625 Mol. *KJ* pro Liter 0·0126 „ H_2O_2 pro Liter		
110	0·645	71·0
100	0·72	72·0
111	0·65	72·2
100	0·72	72·0
	Mittelwert	71·8

Tabelle 24.

	Mol *KJ* pro Liter	Mol H_2O_2 pro Liter	Widerstand	
1.	0·0313	0·000	108·5	
2.	0·0313	0·195	108·5	
3.	0·0313	0·000	133·1	Mit anderer Kapazität des Gefässes.
4.	0·0313	0·126	131·5	
5.	0·0625	0·000	71·8	
6.	0·0625	0·126	71·8	

XI. Menge des in der Lösung vorhandenen Zwischenproduktes.

Es wurden nun Versuche angestellt, um die relative Menge des gebildeten Zwischenproduktes zu ermitteln. Das Hypojodit als Salz einer schwachen Säure zerfällt hydrolytisch. Da anzunehmen ist, dass das Anion des Hypojodits langsamer wandert als das Jodion, so müsste bei Bildung grösserer Mengen Hypojodits die Leitfähigkeit des Jodkaliums durch H_2O_2-Zusatz abnehmen oder bei Eintritt von Hydrolyse wegen der erheblich grössern Leitfähigkeit des freien Alkalis sogar zunehmen.

Versuche zur Ermittlung der Leitfähigkeitsänderung, die durch H_2O_2-Zusatz zu Jodkaliumlösung hervorgebracht wird, wurden ausgeführt: Man fand es nötig, die Experimente bei niedriger Temperatur auszuführen, da die bei 25° entwickelte Gasmenge bedeutend war, und diese den Widerstand durch Haften der Gasblasen an den Elektroden steigerte. Bei 0° wurde wenig Gas entwickelt. Das Leitfähigkeitsgefäss bestand aus einem gewöhnlichen Becherglas von ungefähr 80 ccm Inhalt. Da Platinelektroden Wasserstoffsuperoxydlösungen zersetzen, wurden zwei Weissblechelektroden[1]) in Plattengestalt von 4 qcm Oberfläche gebraucht. Diese wurden aufrecht und einander parallel in einer Entfernung von ungefähr 2 cm in das Gefäss gestellt. In Tabelle 23 ist r der abgelesene Faktor auf der Universalmessbrücke von Hartmann und Braun, R der benutzte Widerstand, und $R.r = W$ der gesamte Widerstand des Gefässes. Aus Tabelle 24 ergibt sich, dass der Widerstand einer Jodkaliumlösung durch Zusatz von H_2O_2 keine erhebliche Änderung erleidet.

Wie die Bildung eines Zwischenproduktes in grösserer Menge die Leitfähigkeit einer KJ-H_2O_2-Lösung beeinflussen würde, so könnte sie auch den Gefrierpunkt der Lösung beeinflussen. Dieses könnte durch den Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds geschehen, in diesem Falle würde die gefundene Gefrierpunktserniedrigung der Lösung geringer sein als die Gefrierpunktserniedrigung, welche durch die ursprünglichen Mengen H_2O_2 und KJ hervorgebracht wird. Tabelle 25 zeigt die ausgeführten Versuche. In der Ausführung der Messungen wurde der Beckmannsche Apparat gebraucht mit der Änderung, dass ein Glasrührer statt eines Rührers aus Platin benutzt wurde, da Platin Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Das Verfahren war folgendes:

1. Die Ablesung des Beckmannschen Thermometers für den Gefrierpunkt von reinem Wasser wurde festgestellt.

2. Die Thermometerablesung für den Gefrierpunkt von 25 ccm der H_2O_2-Lösung wurde bestimmt.

3. Dasselbe wurde für 25 ccm der KJ-Lösung getan.

4. 20 ccm H_2O_2-Lösung, dieselbe Menge H_2O_2 wie in 2. enthaltend, wurden in die innere Röhre des Apparats gebracht und bis auf ungefähr 0° gekühlt. 5 ccm KJ-Lösung, dieselbe Menge KJ wie in 3. enthaltend, wurden aus einer in Eiswasser stehenden Flasche in die innere Röhre hineinpipettiert. Der Inhalt der innern Röhre wurde dann gemischt, stark gekühlt, geimpft, und der Gefrierpunkt bestimmt.

[1]) Calvert, loc. cit.

Tabelle 25.

Gefrierpunktserniedrigung.

	H_2O	H_2O_2	KJ	$H_2O_2 + KJ$	
1.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·118	0·118	0·118
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	4·122°		3·922°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	0·390°		0·590°
2.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·236	0·118	0·236
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	[1])3·766°		3·568°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	0·746°		0·944°
3.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·472	0·118	0·472
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	3·051°		2·862°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	1·461°		1·650°
4.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·590	0·118	0·590
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	2·704°		2·482°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	1·808°		2·023°

Tabelle 26.

	Mol KJ pro Liter	Mol H_2O_2 pro Liter	Summe der einzelnen Gefrierpunktserniedrigungen von KJ und H_2O_2	Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung des Gemisches
1.	0·118	0·118	0·629°	0·590°
2.	0·236	0·118	0·985	0·944
3.	0·472	0·118	1·700	1·650
4.	0·590	0·118	2·047	2·023

Bei jeder Bestimmung mussten neue Lösungen gebraucht werden, weil die erforderliche Erwärmung für das Schmelzen des Eises eine rasche Zersetzung des H_2O_2 verursachte.

Aus einer Betrachtung der Tabelle 26 ergibt sich, dass die Summe der einzelnen Gefrierpunktserniedrigungen der KJ und H_2O_2 gleich der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung des Reaktionsgemisches ist.

Aus den Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen können wir folgern, dass, wenn die Reaktion:

$$J' + H_2O_2 = JO' + H_2O$$

stattfindet, die intermediär vorhandene Menge Hypojodit sehr gering ist.

[1]) Berechnet.

Tabelle 27.

t	x	$a-x$	0·4343 K
1. Temp. 15·00°. 0·01032 Mol. KJ pro Liter $a = 62·32$			
19	7·03	55·29	0·00274
39	13·66	49·66	0·00276
62	20·28	42·04	0·00276
90	26·98	35·34	0·00274
125	33·98	28·34	0·00274
179	41·99	20·33	0·00272
		K	= 0·00631
		Wiederholt K	= 0·00638
		Mittelwert K	= 0·00635
2. Temp. 25·00°. 0·01032 Mol. KJ pro Liter $a = 63·48$			
8	5·69	56·63	0·00610
17	11·38	50·94	0·00611
27	17·00	45·32	0·00615
39	22·74	39·58	0·00616
54	28·60	33·72	0·00615
73	34·38	27·94	0·00611
105	41·35	20·97	0·00614
		K	= 0·01412

t	x	$a-x$	0·4343 K
3. Temp. 35·00°. 0·01032 Mol. KJ pro Liter $a = 45·48$			
5	6·44	39·04	0·01328
11	13·13	32·35	0·01345
18	19·41	26·07	0·01343
26	25·09	20·39	0·01302
40	32·12	13·36	0·01330
57	37·33	8·15	0·01310
		K	= 0·0305
		Wiederholt K	= 0·0295
		Mittelwert K	= 0·0300
4. Temp. 45·00°. 0·01032 Mol. KJ pro Liter $a = 58·40$			
2	6·80	51·60	0·0269
5	15·62	42·78	0·0270
8	23·04	35·36	0·0272
12	30·72	27·68	0·0270
17	38·02	20·38	0·0269
23	44·16	14·24	0·0266
31	49·47	8·93	0·0263
		K	= 0·0619
		Wiederholt K	= 0·0630
		Mittelwert K	= 0·0625

Tabelle 28.

Temp.	K beob.	K berech.
15°	0·00635	(0·00635)
25	0·01412	0·01420
35	0·0300	(0·0300)
45	0·0625	0·0605

XII. Der Temperaturkoeffizient.

Der Temperaturkoeffizient für diese Reaktion wurde gefunden durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Temperaturen 15°, 25°, 35° und 45°. Zur Temperatur 15° kühlte man den Thermostaten mittels einer eingelegten Bleiröhre, durch welche kaltes Wasser hindurchging. In Tabelle 27 sind die Resultate für die verschiedenen Versuche ersichtlich. Sie zeigen, dass sich die Geschwindigkeit der Reaktion für je 10° ungefähr verdoppelt.

Nach der Formel von van't Hoff-Arrhenius[1]) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante für die verschiedenen Temperaturen voraus berechnen. In der Formel:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = A \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

bedeuten K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_1, bezw. T_2, und A eine Konstante, welche aus den Geschwindigkeitskonstanten selbst bei 15° und 35° berechnet ist, und zwar zu 6864. Aus den beiden letzten Kolumnen der Tabelle 28 ist zu bemerken, dass sich K berechnet und K beobachtet in Übereinstimmung befinden.

XIII. Katalytische Wirkung von Chloriden und Bromiden auf Wasserstoffsuperoxyd.

Da Jodkalium Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, könnte man wegen des ähnlichen Verhaltens der Halogene erwarten, dass die Chloride und Bromide eine ähnliche Wirkung haben. Nach Schöne ist dies auch wirklich der Fall. Versuche, die mit Bromkalium und Chlorkalium ausgeführt wurden, bestätigen Schönes Beobachtung, dass diese Salze katalytisch wirken, und ferner, dass kein freies Brom oder Chlor in den verdünnten Lösungen in erheblicher Menge vorhanden ist. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds findet so langsam statt, dass sogar mit sehr konzentrierten Lösungen (1·5—2·0 Mol pro Liter) keine genaue Messung möglich ist. Für das Studium dieser Salze ist eine höhere Temperatur erforderlich.

Aus der Analogie der Haloide kann man annehmen, dass in dem Falle der Bromide und Chloride Hypobromit und Hypochlorit gebildet werden, entsprechend der Entstehung des Hypojodits bei der Jodidkatalyse.

XIV. Schluss.

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung zeigt, dass diese katalytische Reaktion stufenweise stattfindet, dass ein Zwischenprodukt, das Hypojodit, bei der Oxydation des Jodions durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht, und dass das katalysierende Jodion bei der Reduktion des Hypojodits durch den vorhandenen H_2O_2-Überschuss regeneriert wird unter Sauerstoffgasentwicklung.

Wir können annehmen, dass hier das Jodion als „Überträger" wirkt, und diese Reaktion zu der Klasse gehört, welche Ostwald „Über-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

tragungskatalyse“ genannt hat. Wir möchten diese prinzipielle Abart der Ostwaldschen „Übertragungskatalyse“ zum Unterschied von dem durch Federlin[1]) beschriebenen Falle als „zirkuläre“ oder „innere“ bezeichnen, da das intermediär oxydierte und reduzierte Jodion ja nur den Sauerstoff von dem einen Molekül H_2O_2 auf ein zweites überträgt, während in dem Falle Federlins der Sauerstoff durch den katalysierenden Überträger (Jodion) von dem einen Stoffe (Persulfat) auf einen andern zweiten Stoff (H_3PO_3) übertragen wird. Auf einen ähnlichen Fall von innerer Übertragungskatalyse haben Berg und Fox[2]) hingewiesen. Eine solche innere Übertragungsreaktion wie die Oxydation von Jodion zu Hypojodit muss übrigens notwendig eine freie Energie (gemessen als elektromotorische Kraft einer damit reversibel arbeitenden Elektrode) besitzen, welche zwischen der ebenso gemessenen freien Energie der Oxydation von H_2O_2 zu Sauerstoffgas und der freien Energie der Reduktion von H_2O_2 zu Wasser liegt. Diese Beziehung ergibt sich aus der Betrachtung von Oxydations- und Reduktionsketten[3]) mit H_2O_2 und alkalischem KJ, und lässt sich natürlich auch auf andere innere Übertragungskatalysen verallgemeinern.

XV. Zusammenfassung.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Ein genaues Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des H_2O_2-Zerfalles durch Jodidkatalyse ist ausgearbeitet worden.

2. Der Vorgang verläuft nach der kinetischen Gleichung für die erste Ordnung einer Reaktion.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration des vorhandenen Jodions, das als Katalysator wirkt. Dieser Satz bietet ein neues katalytisches Verfahren zur Bestimmung des Jodions in einer neutralen Lösung ähnlich der katalytischen Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionen in einer Lösung mittels der Zuckerinversion.

4. Der Zusatz von Stoffen, wie J_2 oder HgJ_2, welche mit dem Jodion Komplexe bilden, verzögert die Reaktion, und diese Reaktionsverzögerung ist direkt proportional der Konzentrationsabnahme des Jodions.

5. Der Zusatz von Alkali verzögert die Reaktion und ändert die Reaktionsordnung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 565 (1902). [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 462 (1902). [3]) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441. 446. 1043. — Luther, ebenda **8**, 645. — Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 488; **36**, 384. — Bredig, Anorg. Fermente (1901) S. 93—94.

6. Der Einfluss von neutralen Salzen ist gering. $KClO_3$ und KNO_3 zeigen keinen Einfluss. KCl und $NaCl$ haben einen beschleunigenden Einfluss, wahrscheinlich wegen der katalytischen Wirkung der Cl-Ionen.

7. Weder Zusatz von Kaliumjodat, noch von Kaliumperjodat erhöht die katalytische Wirkung des Jodkaliums auf Wasserstoffsuperoxyd, daher wirkt das Jodkalium nicht etwa infolge einer intermediären Jodat- oder Perjodatbildung.

8. Die Entstehung von freiem Jod und Kalilauge in dem Gemisch von H_2O_2 und KJ macht die Bildung von unterjodiger Säure, resp. deren Salz notwendig. Dieses aber bildet mit dem überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd sofort unmessbar schnell die Jodionen zurück unter Abspaltung von Sauerstoffgas.

9. Die Menge des in jedem Augenblicke intermediär vorhandenen Hypojodits ist relativ sehr klein, wie Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen zeigen.

10. Der Temperaturkoeffizient ist der für chemische Reaktionen gewöhnliche, indem die Geschwindigkeitskonstante für eine Temperaturerhöhung von 10^0 annähernd verdoppelt wird.

11. Schönes Beobachtung, dass Chloride und Bromide Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, aber bedeutend weniger energisch als Jodide, ist bestätigt.

Vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Bredig, für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank ausspreche.

Heidelberg, Chem. Univers.-Laboratorium.

Lebenslauf.

Ich, James Henri Walton jr., konfessionslos, bin geboren am 26. Februar 1878, zu Deer Isle, Maine, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, als Sohn des dortigen James H. Walton. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Elementarschule zu Newburyport Massachusetts. Von 1891—1895 besuchte ich die „Newburyport High School“. Von 1895 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an dem „Massachusetts Institute of Technology“ in Boston und erhielt 1899 den Grad „Bachelor of Science“.

In den Jahren 1899—1901 war ich Assistent der Chemie an der „University of Illinois“ und am „Massachusetts Institute of Technology“.

Mein Studium in Heidelberg begann ich im Herbst 1901 und bestand daselbst die Verbandsprüfung im Oktober 1901 und die Ergänzungsprüfung in physikalischer Chemie im Juli 1902. Praktisch arbeitete ich Herbst 1901 bis Ostern 1903 unter Leitung von Herrn Prof. Bredig.

Als meinen akademischen Lehrern bin ich zu Danke verpflichtet den Herren Professoren:

Talbot, Noyes, Pope, Hofmann, Thorpe, Norris, Fay, Whitney, Richards, Gill, Cross, Goodwin, Clifford, Niles, Crosby, Sedgwick in Boston.

Curtius, Bredig, Knoevenagel, Rosenbusch und Quincke in Heidelberg.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

3 0112 072840553